

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **01-141970**(43)Date of publication of application : **02.06.1989**

(51)Int.Cl.

C09J 3/14
// C08F220/04
C08F220/12
C08F220/26(21)Application number : **62-300346**(71)Applicant : **NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE**(22)Date of filing : **28.11.1987**(72)Inventor : **AKASAKA KOSAKU****(54) TACKY ADHESIVE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a tacky adhesive which is excellent in processability and can be used for tacky tapes, etc., by performing the one-stage polymerization of a mixture comprising an acrylate monomer, a COOH group-containing monomer, an OH group-containing monomer and a vinyl monomer other than the above.

CONSTITUTION: A tacky adhesive which is a copolymer of a composition of 64W86.00wt.% at least one acrylate monomer (A) (e.g., n-butyl acrylate), 3W5wt.% at least one COOH group-containing monomer (B) (e.g., methacrylic acid), 0.01W1wt.% at least one OH group-containing monomer (C) (e.g., 2-hydroxyethyl methacrylate) and 10W30wt.% at least one vinyl monomer (D) other than the above (e.g., vinyl acetate or styrene) and obtained by performing the one-stage polymerization of this monomer mixture. This tacky adhesive can be used for various tacky adhesive articles such as tacky adhesive tapes and tacky labels and is excellent in tacky adhesive force, adhesive force and cohesive force and excellent in, especially, processability and can be simply provided by one-stage polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

L3 ANSWER 14 OF 30 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1989-203164 [28] WPIX

DNC C1989-090309

TI Tackifier for bonding labels - obtd. by one-step polymerisation of acrylate ester(s), carboxyl-gp. monomers, hydroxyl-gp. monomers and vinyl monomers.

DC A18 A81 G03

PA (NISY) NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO

CYC 1

PI JP 01141970 A 19890602 (198928)* 5p

JP 2619830 B2 19970611 (199728) 6p C09J133-08

ADT JP 01141970 A JP 1987-300346 19871128; JP 2619830 B2 JP 1987-300346 19871128

FDT JP 2619830 B2 Previous Publ. JP 01141970

PRAI JP 1987-300346 19871128

IC C08F220-04; C09J003-14

ICM C09J133-08

ICS C09J003-14

ICA C08F220-04; C08F220-12; C08F220-26

AB JP 01141970 A UPAB: 19930923

A tackifier is prep'd. by one-step polymerising (A) 64-86.99 wt.% acrylate ester(s), (B) 3-5 wt.% carboxyl gp.-contg. monomer(s), (C) 0.01-1 wt.% hydroxyl gp.-contg. monomer(s) and (D) 10-30 wt.% other vinylic monomer(s).

(A) is e.g., methyl-, ethyl-, propyl-, butyl- or hexyl acrylate. (B) is e.g., (meth)acrylic-, crotonic-, maleic-, fumaric-, citraconic-, glutaconic- or itaconic acid or its anhydride. (C) is e.g. 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-propyl (meth)acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meth)acrylate, diethylene glycol mono(meth)acrylate, N-methylol acrylamide, etc. (D) is e.g., methyl methacrylate, ethyl methacrylate, styrene, vinyl acetate, acrylonitrile, acrylamide, etc. The tackifier is blended opt. with another tackifier (e.g. rosin, rosin ester, hydrogenated rosin ester, phenol resin, terpene resin modified by an aromatic hydrocarbon, petroleum resin or xylene resin, etc.), a palsticiser (e.g. phthalate ester, phosphate ester, adipic ester, ricinolate ester, polyester, epoxy resin or chlorinated paraffin, etc.), oil (e.g. mineral oil, vegetable oil, animal oil, silicone oil, etc.), pigment, U.V. inhibitor (e.g. benzophenone, salicylate, benzotriazole, substituted acrylonitrile, etc.), antifungal agent, defoaming agent, thickening agent, etc..

USE/ADVANTAGE - The tackifier has high tackiness, adhesive strength, cohesive strength and coating workability. Used for bonding labels in position.

0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-F01A1; A12-A05B; A12-A05B1; G03-B02D; G03-B02D1

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A) 平1-141970

⑫ Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)6月2日
C 09 J 3/14	J D E	7038-4J	
// C 08 F 220/04	M L U	8620-4J	
220/12	1 0 1		
220/26	M M N	8620-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 粘着剤

⑮ 特 願 昭62-300346

⑯ 出 願 昭62(1987)11月28日

⑰ 発 明 者 赤 阪 公 作 和歌山県和歌山市小雑賀104-10

⑱ 出 願 人 日本合成化学工業株式 大阪府大阪市北区野崎町9番6号
会社

明 細 書

1. 発明の名称

粘 着 剤

2. 特許請求の範囲

- (a) アクリル酸エステルモノマーの少なくとも1種が
64～86.99重量%
- (b) カルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種が
3～5重量%
- (c) ヒドロキシル基含有モノマーの少なくとも1種が
0.01～1重量%
- (d) 上記以外のビニルモノマーの少なくとも1種が
10～30重量%

の組成である共重合体であって、かつ上記モノマーの
混合物を1重量合させて得られる粘着剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、粘着テープ、粘着ラベル等の各種粘着加工

品に使用される粘着剤で、特に加工適性に優れた粘着剤
を1重量合で提供するものである。

〔従来の技術〕

粘着剤には、適切な粘着力、接着力、剥離力が必要で
あるが、特に、ラベル、ステッカー、シール等の粘着ラ
ベル用粘着剤には加工適性も要求される。

一般に、サイドタック、打ち抜き加工等の加工適性を
良くしようとする、粘着剤の凝集力を増す(硬くする)
ことになり、凝集力を増すと接着力、粘着力が低下する
という現象がみられ、物性と加工適性のバランスを適切
にとることが必要とされる。

従来、代表的な粘着ラベル用粘着剤としては、アクリ
ル系粘着剤が知られており、該粘着剤は固着密度を増し
たり、可塑剤を添加したり、粘着付与剤、その他成分成
分のブレンドなどの手段により、サイドタックや打ち抜
き加工時に適した硬さに調整されて実用に供されている。

かかる加工適性の改善された粘着剤は文献にも記載が
あり、例えば特開昭57-2374号公報には、アクリ
ル酸エステルモノマーと官能基(カルボキシル基や水酸
基)含有アクリルモノマーとをグラフト重合、即ち、2

特開平1-141970(2)

段重合して製造された粘着剤が示されている。該公報の実施例の1つに、(a)アクリル酸エステルモノマー、(b)カルボキシル基含有モノマー、(c)ヒドロキシル基含有モノマー、(d)前記以外のビニルモノマー、を使用した例もあり、本願と重合方法及びモノマーの使用割合の点では異なるが、同一のモノマーを組合わせた点では統一した実例が挙げられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、アクリル系粘着剤に可塑剤の添加や、粘着付与剤、あるいは硬化成分をブレンドする場合には、着色、耐熱性低下等の点で故障の出る恐れがあり、できれば共重合体の組成の改善のみで、かかる要求を満足させることが有利であると考えられる。その点特開昭57-23741号公報の方法の場合実用化が期待できるが、本発明者の検討では粘着剤の物性、加工適性の面では満足できても、2段階重合であるため、重合時の拘束時間が長い、重合開始剤の使用量が多い、得られる粘着剤がゲル化しやすく保存安定性が悪い等、工業的規模での製造面で制約が多いことが明らかとなった。

そこで本発明者等は前記2段階重合よりも工業的に有

利な方法である1段階重合、即ち各モノマーを一括混合し重合する方法を試みたが、該公報に記載される条件をそのまま採用し、単に2段階重合を1段階重合に変更しただけでは目的が達成できなかった。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで本発明者等は、更に研究を重ねた結果、

(a)アクリル酸エステルモノマーの少なくとも1種が64～86.99重量%

(b)カルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種が3～5重量%

(c)ヒドロキシル基含有モノマーの少なくとも1種が0.01～1重量%

(d)上記以外のビニルモノマーの少なくとも1種が10～30重量%

の組成である共重合体であって、かつ上記モノマーの混合物を1段階重合させて得られる粘着剤が上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の特長点は、上述した如く1段階重合により共重合体を得ると共に、(b)カルボキシル基含有モノマーと(c)ヒドロキシル基含有モノマー成分の含有率をある特

定した範囲内に限定した点にある。この結果得られた粘着剤は、特開昭57-23741号公報の粘着剤と同等の物性及び加工適性が得られる上、本願の方が、製造拘束時間が短く、重合開始剤の使用量が少なく、得られた粘着剤の保存性も優れている等、工業的な製造面で顕著な効果を有する。

本発明中のアクリル系共重合体は、適当な溶媒に(a)、(b)、(c)、(d)の単体混合モノマーを溶解し、重合開始剤を加えて昇温し、反応させるか、場合によっては反応熱除去のために混合モノマー又は重合開始剤を滴下仕込みする等して反応させる。重合形式としては溶液重合、乳化重合、懸濁重合等の任意の方法が実施可能であるが、溶液重合、乳化重合が実用的である。溶液重合にあたって溶媒としては、一般に酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素、及びアセトン、ノルボルネン等のケトン類等が単独または混合して使用されるが、これらに限定されない。溶媒の決定には、溶媒の沸点、得られた共重合体の溶解性や分子重、更に作業性などを考慮に入れることが必要で、例

えば、酢酸エチルや酢酸メチルとトルエンの混合溶媒等が特に好ましい。乳化重合にあたっては、乳化剤としてグリセリンモノステアレート、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ラウリル硫酸ソーダ等が使用できる。

また、重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド等の各種過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等の公知の重合開始剤が単独または併用して使用される。これらは通常、モノマー100重量部に対して0.2～0.5重量部の割合で使用される。

本発明の粘着剤は、(a)アクリル酸エステルモノマー64～86.99重量%、好ましくは、70～82重量%、(b)カルボキシル基含有モノマー3～5重量%、好ましくは、3.0～4.6重量%、(c)ヒドロキシル基含有モノマー0.01～1重量%、好ましくは、0.04～0.4重量%(d)上記以外のビニルモノマー10～30重量%、好ましくは、15～25重量%の組成である共重合体である。

アクリル酸エステルモノマーが64重量%未満では、粘着剤が硬くなりすぎ、サイドタック、打ち抜き加工等

特開平1-141970(3)

の加工適性は良くなるが、接着力、粘着力が低下する。一方、8.8.9.9重量%より多い場合には軟らかくなりすぎ、凝集力が低下し、サイドタック、打ち抜き加工等の加工適性は悪くなる。

カルボキシル基含有モノマーが3重量%未満では凝集力が低下し、剪断強度が低下する。一方、5重量%より多い場合は硬くなりすぎ、接着力が低下する。

ヒドロキシル基含有モノマーが0.01重量%未満では凝集力が低下する。一方、1重量%より多い場合には、架橋剤使用時に架橋密度が高くなりすぎて、接着力が低下する。

上記以外のビニルモノマーが10重量%未満では、粘着剤が軟らかくなりすぎ凝集力が低下する。一方、30重量%より多い場合には硬くなりすぎ、接着力が低下する。

以上のように、1段重合では本願の組成範囲の他は、粘着剤の物性と加工適性の両面を満足できない。

アクリル酸エステルモノマーのエステルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等任意のものであってよい。

カルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イタコン酸等の多価カルボン酸、及びこれらの無水物がある。

ヒドロキシル基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等やN-メタロールアクリルアミド等がある。

上記以外のビニルモノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸アルキルエステル、スチレン、酢酸ビニル、アクリルニトリル、アクリルアミド等がある。

本発明の粘着剤は、各種の粘着加工品に使用しても充分な粘着力、接着力、凝集力を示すものであるが、特に、粘着ラベル等の加工適性を必要とする製品への使用に適し、極めて実用性の高いものである。

本発明の粘着剤は、他にロジン、ロジンエステル、水添ロジンエステル、フェノール樹脂、芳香族炭酸樹脂、

ン樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂等の粘着付与剤、フタル酸系、リン酸エステル、アジピン酸エステル、セバチン酸エステル、リシノール酸エステル、ポリエステル型、エポキシ系、塩化パラフィン等の可塑剤、油・植物油、鉱油、シリコン油などの油脂類、酸化チタン、亜鉛華、炭酸カルシウム等の着色剤、ベンゾフェノン系、サルチレート系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系等の紫外線防止剤、亜ヒ酸、亜酸化銅、酸化水銀など無機化合物と有機水銀化合物、有機硫黄化合物、フェノール系化合物、有機銅系化合物など有機化合物の防カビ剤、シリコンエマルジョン、アルコール類等の消泡剤、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の増粘剤等、公知の添加剤が添加できる。

【作 用】

(a) アクリル酸エステルモノマーの少なくとも1種が6.4~8.6.9.9重量%

(b) カルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種が3~5重量%

(c) ヒドロキシル基含有モノマーの少なくとも1種が0.01~1重量%

(d) 上記以外のビニルモノマーの少なくとも1種が10~30重量%

の組成である共重合体であって、かつ上記モノマーの混合物を1段重合させて得られる粘着剤は、従来の粘着剤に比較して同等の粘着力、接着力、凝集力を示し、かつ、特に加工適性に優れ、更に1段重合で簡便に得られるという長所を有する。

実施例1

攪拌機付フラスコに、酢酸エチルを7.5g、トルエンを4.0g、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.20gを仕込み、攪拌しながら昇温し、86℃となった時点より2-エチルヘキシルアクリレート6.7.2g、n-ブチルアクリレート1.20g、酢酸ビニル3.6g、スチレン2.4g、メチルメタクリレート3.85g、アクリル酸9.6g、メタクリル酸0.24g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.72gの混合モノマーを、2時間かけて滴下して、更に、トルエン溶液20gに溶解したAIBN0.15gを3時間目及び5時

特開平1-141970(4)

園目に仕込んで、沸点にて7時間反応を行い共重合体を得た。

希釈剤としてトルエン163gを加えて固形分43.0重量%、粘度3800 cpsの樹脂溶液を得た。

得られた共重合体の組成は、2-エチルヘキシルアクリレート28重量%、n-ブチルアクリレート50重量%、酢酸ビニル15重量%、スチレン1重量%、メチルメタクリレート1.6重量%、アクリル酸4重量%、メタクリル酸0.1重量%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.3重量%であった。

次に、上記で得られた共重合体について、粘着剤としての性能を評価した。

共重合体100重量部（固形分43重量%溶液）に、架橋剤としてコロネートL（日本ポリウレタン株式会社製：NCO13重量%のポリイソシアネート）を1.0重量部添加し、粘着剤を製造した。この粘着剤を用いて下記測定法で物性及び加工性を評価し、第1表に示した。

○剪断強度

オートグラフ測定機使用、引張速度10 mm/min

試料紙 10 mm×10 mm

○接着力及びボールタック（20℃）

JIS Z 0237に基づいて測定。

○サイドタック

幅50×50 mmの試験片を所定の紙で挟み、更にガラス板で押さえて500g/cm²の荷重をかけ、40℃で保存して7日後と28日後の粘着剤のはみ出し許容量を調べた。

○打ち抜き加工

フラット加工方式の打ち抜き加工機を用い、実際に粘着ラベルの打ち抜き加工を行った際の観察結果。

実施例1～3、対照例1～6

第1、2表に示す試験を用いて、実施例1の方法に準じて実験を行った。結果を第1、2表に示す。

第 1 表

試料名	共重合体組成 (重量%)	実施例1		対照例1		対照例2		対照例3		対照例4		対照例5		対照例6	
		計	計	計	計	計	計	計	計	計	計	計	計	計	計
(a) アクリル酸 エステルモノマー	2-エチルヘキシル アクリレート	38	78	10	60	40	90	28	78	28	78	28	78	28	78
(64～66.99重量%)	n-ブチル アクリレート	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
(b) アルボキシル 基含有モノマー	アクリル酸	4	4.1	4	4.1	4	4.1	2	2	6	6	4	4.1	4	4.1
(3～5重量%)	メタクリル酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1
(c) ヒドロキシル 基含有モノマー	2-ヒドロキシエチル メタクリレート	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0	1.9	1.9
(0.01～1重量%)	メタクリレート	1.5	1.6	3.2	3.6	5	5.6	15	17.7	13	15.7	15	17.9	15	16.4
(d) 上記以外の ビニルモノマー	スチレン	1	17.6	2	35.6	0	0	4.7	19.7	2.1	15.7	2.9	17.9	1.4	16.4
(18～30重量%)	メチルメタクリレート	1.6	1.6	1.6	1.6	0.6	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0
架 橋 剤 (コロネートL) (重量部)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
粘 着 力 (g/25mm幅)		1000	650	1050	950	700	950	500	500	950	500	950	500	950	500
剪 断 強 度 (kg/cm ²)		5.2	5.9	3.2	4.0	5.7	4.5	4.2	4	4	4	4	4	4	4
ボールタック (No.1 20℃)		7	4	10	8	3	7	4	4	4	4	4	4	4	4
サイドタック		○	○	×	×	×	×	×	×	○	△	△	△	△	△
打ち抜き加工		○	○	×	×	×	×	×	×	○	△	△	△	△	△

○・・・良好 △・・・やや不良 ×・・・不良

特開平1-141970(5)

第 2 表

組成範囲	共重合体組成 (重量%)	実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6	
		計	計	計	計	計	計	計	計	計	計
(a) アクリル酸 エステルモノマー (64~89重量%)	2-エチルヘキシルアクリレート	3.3		34.7		2.8		2.5		2.0	
	γ-ブチルアクリレート	4.5	7.8	4.6	80.7	4.5	7.8	4.5	7.5	5.0	7.8
	エチルアクリレート	0		0		5		5		8	
(b) カルボキシル 基含有モノマー (3~5重量%)	アクリル酸	3.5		3.0		2.0		3.0		0	
	メタクリル酸	1.0		0		1.0		0.2		1.5	
	イタコン酸	0	4.5	0	3.0	0	4.0	0	3.2	0	3.0
	無水マレイン酸	0		0		1.0		0		1.5	
(c) ヒドロキシル 基含有モノマー (0.01~1重量%)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	0.3		0		0		0		0.3	
	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	0	0.3	0.3	0.3	0.05	0.05	0.05	0.1	0	0.4
	ジエチレングリコールモノメタクリレート	0		0		0		0.05		0.1	
(d) 上記以外の ビニルモノマー (10~30重量%)	前記ビニル	16.2		1.0		1.7		11.7		10.6	
	スチレン	0	17.2	3	15	0	18	0	21.7	1.0	18.6
	メチルメタクリレート	0		3		1		0		2	
	エチルメタクリレート	0		0		0		5		4	
	アクリルニトリル	0		0		0		0		0	
総 量	(コロネートL) (重量部)	1.0		1.0		1.0		1.0		1.0	
粘 着 力	(g/25mm ²)	990		980		1000		920		900	
貯 蔵 性	(g/40 [°])	6.1		5.0		5.1		5.0		5.0	
ボールバック	(N・s) 20℃	6		8		7		6		7	
サイドバック		0		0		0		0		0	
打ち抜き加工		0		0		0		0		0	

○・・・良好 △・・・やや不良 ×・・・不良

〔効 果〕

前記の如く本発明の粘着剤は、

- (a) アクリル酸エステルモノマーの少なくとも1種が
64~89重量%
- (b) カルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種が
3~5重量%
- (c) ヒドロキシル基含有モノマーの少なくとも1種が
0.01~1重量%
- (d) 上記以外のビニルモノマーの少なくとも1種が
10~30重量%

の組成である共重合体であって、かつ上記モノマーの混合物を1段階混合させて得られる。本発明は、粘着力、接着力、靱性もよくなることながら、特に、加工適性に優れた粘着剤を1段階混合で簡単に提供すること、産業上極めて有用である。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社